



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

|  |   |
|--|---|
| (21) Nr. cerere: <b>93-00502</b>   | (61) Perfecționare la brevet:<br>Nr.  |
| (22) Data de depozit: <b>12.04.1993</b>  | (62) Divizată din cererea:<br>Nr.   |
| (30) Prioritate:   | (86) Cerere internațională PCT:<br>Nr.  |
| (41) Data publicării cererii:<br><b>30.12.1993</b> BOPI nr. <b>12/1993</b>                           | (87) Publicare internațională:<br>Nr.   |
| (42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:<br><b>26.02.1999</b> BOPI nr. <b>2/1999</b> | (56) Documente din stadiul tehnicii:<br><b>RO 44309; FR 2330674; US 3257464</b> |
| (45) Data eliberării și publicării brevetului:<br>BOPI nr.   |   |

|                   |   |
|-------------------|---|
| (71) Solicitant:  | <b>INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE AUXILIARE ORGANICE, MEDIAȘ, RO;</b>                        |
| (73) Titular:     | <b>INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE AUXILIARE ORGANICE, MEDIAȘ, RO;</b>                        |
| (72) Inventatori: | <b>MIKLOS ALEXANDRU, MEDIAȘ, RO; GROSS HOLGER GERNOT, MEDIAȘ, RO; MARCU RADU, MEDIAȘ, RO;</b> |
| (74) Mandatar:    |   |

(54) **PROCEDEU CATALITIC PENTRU OBTINEREA  
ETILMERCAPTANULUI**

(57) **Rezumat:** Procedeu catalitic de obținere a etilmercaptanului prin reacția de adiție a H<sub>2</sub>S la etilenă, la o temperatură în intervalul 250... 350°C, la un timp de contact între reactanți de 10 ... 40 s, la un raport molar

H<sub>2</sub>S / etilenă de 2,5... 6: 1, la o presiune de 2... 5 bari și în prezență de catalizator constituit din amestecul 2... 6 % NiO, 10... 16 % MoO<sub>3</sub>, 78... 88 % alumină, în greutate.

Revendicări: 1

VERSIONE CORECTATĂ - CORRECTED VERSION  
Semnalat în: / Referred to in: BOPI 12/1999

RO 114253 B



Invenția se referă la un procedeu de obținere a etilmercaptanului, utilizat în sinteza produselor organice cu sulf, prin reacția de adiție a hidrogenului sulfurat la etilenă în prezența unui catalizator.

Este cunoscută obținerea industrială a etilmercaptanului, din alcool etilic și hidrogen sulfurat, procedeu care are însă, o serie de dezavantaje.

Este cunoscută reacția de adiție a hidrogenului sulfurat la olefine. Cu toate că reacția are loc la cald, conversia olefinei este mică și depinde în mare măsură de natura catalizatorului folosit. Ceilalți parametrii care intervin sunt: temperatura, presiunea, raport molar  $H_2S/$  olefina; timp de contact.

Un prim grup de catalizatori care au fost propuși pentru obținerea etilmercaptanului prin reacția catalitică dintre etilenă și hidrogen sulfurat, îl reprezintă metalele platinice, sau perechi de metale alese din grupa VIII-a a sistemului periodic (Fe, Ni, Co), nu metalele platinice (**RO 44309**).

Acești catalizatori s-au utilizat fără suport sau pe suport de silice. Randamentul obținut în etilmercaptan a fost de maximum 67%.

S-au obținut progrese în privința randamentului în etilmercaptan, folosind catalizatori acizi, de tipul: fosfomolibdenic, fosfovolfamic; pe alumină sau silice (**US 3036133**). Randamentul maxim obținut a fost de 70%, rezultând și o proporție mare de dietilsulfură, ca produs secundar.

O mică ameliorare, în privința selectivității în etilmercaptan, s-a obținut prin utilizarea catalizatorului de alumină impregnată cu cromați sau molibdați sau volframați alcalini (**US 3257464**). Randamentul maxim în etilmercaptan a fost de 75 %.

Un catalizator mai eficient în obținerea etilmercaptanului la o temperatură cuprinsă între 250 și 350°C și timp de contact între reactanți de 10...40 s, a avut compoziția : 4...8 % Ni, 13...25 W pe alumină (**FR 2.330.647**). Cu acest catalizator, s-a obținut un randament în etilmercaptan de până la 80 %.

Procedeul conform invenției, pentru obținerea etilmercaptanului prin reacția de adiție a hidrogenului sulfurat la etilenă, în prezență de catalizator, înlătură dezavantajele arătate, prin aceea că reacția decurge la un raport molar  $H_2S/$  etilenă de 2,5...6 : 1, la o presiune de 2 ...5 bari în prezență de catalizator constituit din amestecul 2...6 %  $NiO$ , 10...16 %  $MoO_3$ , 78...88 % alumină, în greutate.

Invenția prezintă ca avantaje:

- prin catalizatorul propus, se asigură o conversie ridicată a etilenei, cât și o selectivitate în etilmercaptan mai bună, decât în cazul folosirii altor catalizatori;

- se asigură consumuri specifice de materii prime, reduse, separare mai ușoară a produselor de reacție datorită selectivității mari, lipsa apelor reziduale.

Catalizatorul indicat în procedeu se poate prepara prin două metode:

- a. catalizatorul de adiție se prepară pornind de la un gel de alumină în suspensie apoasă, în care se introduce soluția sărurilor de Ni și Mo în cantitățile corespunzătoare compoziției. Se face o amestecare foarte bună, apoi se usucă în etuvă, iar apoi se extrude. Prin calcinare, sărurile de Ni și Mo formează oxizii dispersați în alumină;

- b. catalizatorul cu compoziția prezentată se prepară prin metoda impregnării. Astfel, peste pastilele de alumină, se toarnă soluția unor săruri solubile de Ni și Mo.

Prin calcinarea amestecului, după un regim stabilit, se obține catalizatorul în care oxizii de Ni și Mo sunt dispersați în alumină.

Catalizatorul preparat prin una din metodele prezentate este utilizat în sinteza etilmercaptanului din etilenă și hidrogen sulfurat. Pe lângă catalizator, parametrii care intervin în randamentul de obținere a etilmercaptanului prin procedeul amintit sunt:

- temperatura;
- timp de contact;
- raport molar  $H_2S/C_2H_4$ ;
- presiune.

Temperatura de lucru indicată

este de 280...340°C. La temperaturi mai mari de 340°C, apare pericolul polimerizării etilenei, iar la temperaturi sub 280°C, viteza procesului este prea mică.

Timpul de contact trebuie să fie de 10...40 s, fiind posibilă variația temperaturii în proporție inversă cu timpul de contact al reactanților cu masa catalitică. Se obțin randamente apropiate în etilmercaptan, în cazul operării la 320°C și timp de contact de 20 s, și la o temperatură de 280°C, timpul de contact este de 20 s.

Un alt parametru care intervine este raportul molar  $H_2S/C_2H_4$ . Pentru a obține o proporție cât mai mică de dietil-sulfură și deci o selectivitate mare în etilmercaptan este indicat să se lucreze la un raport molar de (2,5...6) : 1.

Sinteza având loc în faza gazoasă, este avantajos să se lucreze, la o presiune superioară celei atmosferice, de până la 5 bari.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a procedului, conform invenției, un catalizator care are compoziția : 4% NiO, 12 %  $MoO_3$ , 84 % alumină.

**Exemplul 1.** Într-un reactor catalitic, încărcat cu catalizatorul prezentat, se introduce un amestec de etilenă și hidrogen sulfurat la un raport molar de 4 : 1 și se operează la o temperatură de 320°C, la o presiune de 4 bari și un timp de contact între reactanți de 30 s.

Se obține o conversie a etilenei de

77,24%, iar selectivitatea în etilmercaptan este de 91,56 %.

**Exemplul 2.** În reactorul catalitic, peste catalizator, se introduce un flux de gaze în care raportul molar  $H_2S/C_2H_4 = 6 : 1$  și se operează la o temperatură de 320°C, la o presiune de 4 bari și un timp de contact între reactanți de 30 s.

În aceste condiții, se obține o conversie a etilenei de 86,20 %, iar selectivitatea în etilmercaptan este de 91,8 %.

**Exemplul 3.** Se introduce în reactorul catalitic  $H_2S$  și  $C_2H_4$  în raport molar de 6 : 1 și se operează la o temperatură de 320°C, la o presiune de 4 bari și la un timp de contact între reactanți de 20s.

În aceste condiții, conversia în etilenă este de 80,53 %, iar selectivitatea în etilmercaptan este de 92,3 %.

### Revendicare

Procedeu catalitic de obținere a etilmercaptanului prin reacția de adiție a  $H_2S$  la etilenă la o temperatură în intervalul 250...350°C, la un timp de contact între reactanți de 10...40 s, **caracterizat prin aceea că**, reacția decurge la un raport molar  $H_2S/$  etilenă de 2,5...6 : 1, la o presiune de 2...5 bari în prezență de catalizator constituit din amestecul 2...6 % NiO, 10...16 %  $MoO_3$ , 78...88 % alumină, în greutate.

Președintele comisiei de examinare : **ing. Marin Elena**

Examinator : **ing. Drăghici Alexandra**

